

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **I.1. Latar Belakang**

Tanaman kelapa merupakan komoditi ekspor dan dapat tumbuh disepanjang pesisir pantai khususnya, dan dataran tinggi serta lereng gunung pada umumnya. Buah kelapa yang menjadi bahan baku minyak disebut kopra. Dimana kandungan minyaknya berkisar antara 60 – 65 %. Sedang daging buah segar (muda) kandungan minyaknya sekitar 43 %. Minyak kelapa terdiri dari gliserida, yaitu senyawa antara gliserin dengan asam lemak. Kandungan asam lemak dari minyak kelapa adalah asam lemak jenuh yang diperkirakan 91 % terdiri dari Caproic, Caprylic, Capric, Lauric, Myristic, Palmatic, Stearic, dan Arachidic, dan asam lemak tak jenuh sekitar 9 % yang terdiri dari Oleic dan Linoleic. (Warisno, 2003)

Kandungan asam lemak tidak jenuh yang terdapat dalam minyak kelapa dapat mengakibatkan ketengikan pada minyak yang disimpan dalam waktu tertentu tanpa pengawetan. Cengkeh memiliki aktivitas antioksidan yang tinggi sehingga dapat mengatasi ketengikan minyak kelapa karena zat antioksidan tersebut mampu memutus ikatan rangkap persenyawaan peroksida sehingga bilangan peroksida pada minyak dapat diturunkan. Dengan diturunkannya bilangan peroksida maka kesempatan persenyawaan peroksida untuk membentuk persenyawaan yang dapat menimbulkan ketengikan semakin kecil.

Nakatani (1992) telah merangkum hasil penelitian dari beberapa peneliti dunia dan menyebutkan bahwa tumbuhan rosemary dan sage memiliki antioksidan efektif untuk memperlambat kerusakan oksidatif pada lemak babi, begitu pula antioksidan dari tumbuhan thyme, oregano, pala, bunga pala dan kunyit. Sementara cengkeh memiliki aktivitas antioksidan paling tinggi didalam emulsi minyak dalam air dibanding kunyit, bunga pala, rosemary, pala, jahe, oregano, dan sage.

Efek dari penambahan antioksidan alami pada minyak jagung menunjukkan bahwa lipid peroksida tidak mengalami pertumbuhan yang signifikan sampai hari yang ke 15. Setelah 26 hari dengan suhu penyimpanan 55<sup>0</sup>C, minyak jagung yang mengandung herbal du-zhong pada konsentrasi 3.6 mg/l menunjukkan sekitar setengah level control oksidasi pada minyak. Ginseng juga efektif tetapi untuk menghasilkan level yang sama dengan herbal du-zhong dibutuhkan jumlah yang lebih banyak. (Sabrina Ching Man Cheung, 2007)

## **I.2. Perumusan Masalah**

Adanya asam lemak tidak jenuh menyebabkan ketengikan pada minyak kelapa dan hal ini mengakibatkan minyak kelapa tidak tahan terhadap penyimpanan dalam waktu yang lama. Salah satu usaha pencegahan ketengikan minyak kelapa adalah dengan memberikan antioksidan sebagai penghambat terjadinya oksidasi pada minyak kelapa.

## **I.3. Tujuan Penelitian**

Penelitian dengan judul “Pemanfaatan Eugenol Dari Minyak Cengkeh Untuk Mengatasi Ranciditas Pada Minyak Kelapa” dimaksudkan untuk mengetahui sejauh dimana minyak cengkeh dapat dimanfaatkan untuk mencegah proses ketengikan (ranciditas) pada minyak kelapa. Dalam penelitian ini juga diharapkan agar dapat mengetahui berapa volume minyak cengkeh yang ditambahkan dan suhu pemanasan optimum agar dapat mengurangi ketengikan pada minyak kelapa.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II. 1. Pengenalan Buah Kelapa**

Pohon kelapa termasuk jenis *Palmae* yang berumah satu (monokotil). Batang tanaman tumbuh lurus ke atas dan tidak bercabang. Adakalanya pohon kelapa dapat bercabang, namun hal ini merupakan keadaan yang abnormal, misalnya akibat serangan hama tanaman.

Dalam tata nama atau sistematika (taksonomi) tumbuh-tumbuhan, tanaman kelapa (*Cocos nucifera*) dimasukkan ke dalam klasifikasi sebagai berikut.

Kingdom : Plantae (Tumbuh-tumbuhan)  
Divisio : Spermatophyta (Tumbuhan berbiji)  
Sub-Divisio : Angiospermae (Berbiji tertutup)  
Kelas : Monocotyledonae (biji berkeping satu)  
Ordo : Palmales  
Familia : Palmae  
Genus : *Cocos*  
Spesies : *Cocos nucifera* L.

Penggolongan varieties kelapa pada umumnya didasarkan pada perbedaan umur pohon mulai berbuah, bentuk dan ukuran buah, warna buah, serta sifat-sifat khusus yang lain.

Kelapa memiliki berbagai nama daerah. Secara umum, buah kelapa dikenal sebagai *coconut*, orang Belanda menyebutnya *kokosnoot* atau *klapper*, sedangkan orang Prancis menyebutnya *cocotier*. Di Indonesia kelapa biasa disebut *krambil* atau *klapa* (Jawa). (Warisno, 2003)

Di Indonesia, tanaman kelapa telah dikenal sejak ratusan tahun lalu. Sejak abad ke-19, hasil dari pohon kelapa (yaitu minyak kelapa) mulai diperdagangkan dari Asia ke Eropa. Perdagangan minyak kelapa antara Ceylon dan Inggris maupun antara Indonesia dan Belanda dimulai sejak berdirinya VOC (*Verenigde Oost Indische compagnie*). Karena perdagangan minyak kelapa dan kopra terus

meningkat, maka para penanam modal asing di Indonesia, terutama Belanda, mulai tertarik untuk membuat perkebunan kelapa sendiri.

Sekitar tahun 1886, Belanda membuka perkebunan kelapa di Indonesia, tepatnya dipulau Tallise dan Kikabohutan. Disamping itu, kebun-kebun kelapa milik rakyat ternyata sudah lama diusahakan, misalnya sejak tahun 1880 kopra rakyat dari daerah Minahasa sudah mulai diekspor ke Eropa. Pada tahun 1939, sebelum perang dunia kedua, ekspor kopra di Indonesia menduduki urutan ke empat sesudah minyak bumi, gula, dan karet. Sesudah perang dunia kedua, ternyata ekspor kopra Indonesia semakin meningkat dan termasuk urutan ketiga dari enam komoditas ekspor utama. Dengan demikian, tanaman kelapa memberikan sumbangan yang cukup besar bagi perekonomian rakyat dan sumber devisa bagi Negara. (Warisno, 2003)

## II. 2. Pengenalan Minyak Kelapa

Kelapa (*Cocos nucifera*) merupakan sumber minyak nabati yang penting disamping kelapa sawit (*Elacis guineensis*). Mengingat semakin meningkatnya kebutuhan akan minyak nabati di Indonesia, baik minyak untuk kebutuhan rumah tangga maupun minyak secara komersil, maka peningkatan produksi minyak umumnya dan minyak kelapa khususnya perlu mendapat perhatian (Ketaren, 1986).

Table 2. 1. Komposisi asam lemak minyak kelapa

Asam lemak	Rumus kimia	% berat
Asam lemak jenuh		
Asam kaproat	$C_5H_{11}COOH$	0,0 – 0,8
Asam kaprilat	$C_7H_{17}COOH$	5,5 – 9,5
Asam kaprat	$C_9H_{19}COOH$	4,5 – 9,5
Asam laurat	$C_{11}H_{23}COOH$	44,0 – 5,0
Asam miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	13,0 – 19,0
Asam palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	7,5 – 10,5
Asam stearat	$C_{17}H_{35}COOH$	1,0 – 3,0
Asam archidat	$C_{19}H_{39}COOH$	0,0 – 0,4

Asam lemak tak jenuh		
Asam palmitoleat	$C_{15}H_{29}COOH$	0,0 – 1,3
Asam oleat	$C_{17}H_{33}COOH$	5,0 – 8,0
Asam linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	1,5 – 2,5

Sumber : Thieme,1969

Minyak kelapa yang belum dimurnikan mengandung komponen yang bukan minyak misalnya : pospatida, gum, sterol (0,06 – 0,08 %), tokoferol (0,003%), dan asam lemak bebas (kurang lebih 5%).

### II. 3. Pembuatan Minyak Kelapa

Proses pembuatan minyak kelapa ada berbagai macam cara antara lain, yaitu:

- 1) Cara basah
- 2) Cara pres
- 3) Cara ekstraksi pelarut

#### 1) Cara Basah

Cara ini relatif sederhana. Daging buah diparut, kemudian ditambah air dan diperas sehingga mengeluarkan santan. Setelah itu dilakukan pemisahan minyak pada santan. Pemisahan minyak tersebut dapat dilakukan dengan pemanasan, atau sentrifugasi. Pada pemanasan, santan dipanaskan sehingga airnya menguap dan padatan akan menggumpal. Gumpalan padatan ini disebut blandu. Minyak dipisahkan dari blandu dengan cara penyaringan. Blandu masih banyak mengandung minyak. Minyak ini dicampur dengan minyak sebelumnya. Cara basah ini dapat dilakukan dengan menggunakan peralatan yang biasa terdapat di dapur keluarga.

Pada sentrifugasi, santan diberi perlakuan sentrifugasi pada kecepatan 3000-3500 rpm. Sehingga terjadi pemisahan fraksi kaya minyak (krim) dari fraksi miskin minyak (skim). Selanjutnya krim diasamkan, kemudian diberi perlakuan sentrifugasi sekali lagi untuk memisahkan minyak dari bagian bukan minyak. Pemisahan minyak dapat juga dilakukan dengan kombinasi

pemanasan dan sentrifugasi. Santan diberi perlakuan sentrifugasi untuk memisahkan krim. Setelah itu krim dipanaskan untuk menggumpalkan padatan bukan minyak. Minyak dipisahkan dari bagian bukan minyak dengan cara sentrifugasi.

Minyak yang diperoleh disaring untuk memperoleh minyak yang bersih dan jernih.

#### 1. Cara Basah Tradisional.

Cara basah tradisional ini sangat sederhana dapat dilakukan dengan menggunakan peralatan yang biasa terdapat pada dapur keluarga. Pada cara ini, mula-mula dilakukan ekstraksi santan dari kelapa parut. Kemudian santan dipanaskan untuk menguapkan air dan menggumpalkan bagian bukan minyak yang disebut blondo. Blondo ini dipisahkan dari minyak. Terakhir, blondo diperas untuk mengeluarkan sisa minyak.

#### 2. Cara Basah Fermentasi.

Cara basah fermentasi agak berbeda dari cara basah tradisional. Pada cara basah fermentasi, santan didiamkan untuk memisahkan skim dari krim. Selanjutnya krim difermentasi untuk memudahkan penggumpalan bagian bukan minyak (terutama protein) dari minyak pada waktu pemanasan. Mikroba yang berkembang selama fermentasi, terutama mikroba penghasil asam. Asam yang dihasilkan menyebabkan protein santan mengalami penggumpalan dan mudah dipisahkan pada saat pemanasan.

#### 3. Cara Basah Lava Process.

Cara basah lava process agak mirip dengan cara basah fermentasi. Pada cara ini, santan diberi perlakuan sentrifugasi agar terjadi pemisahan skim dari krim. Selanjutnya krim diasamkan dengan menambahkan asam asetat, sitrat, atau HCl sampai pH 4. Setelah itu santan dipanaskan dan diperlakukan seperti cara basah tradisional atau cara basah fermentasi. Skim santan diolah menjadi konsentrat protein berupa butiran atau tepung.

#### 4. Cara Basah "Kraussmaffe Process".

Pada cara basah ini, santan diberi perlakuan sentrifugasi, sehingga terjadi pemisahan skim dari krim. Selanjutnya krim dipanaskan untuk menggumpalkan padatannya. Setelah itu diberi perlakuan sentrifugasi sehingga minyak dapat dipisahkan dari gumpalan padatan. Padatan hasil sentrifugasi dipisahkan dari minyak dan dipres untuk mengeluarkan sisa minyaknya. Selanjutnya, minyak disaring untuk menghilangkan kotoran dan padatan. Skim santan diolah menjadi tepung kelapa dan madu kelapa. Setelah fermentasi, krim diolah seperti pengolahan cara basah tradisional.

## 2) Cara Pres.

Cara pres dilakukan terhadap daging buah kelapa kering (kopra). Proses ini memerlukan investasi yang cukup besar untuk pembelian alat dan mesin. Uraian ringkas cara pres ini adalah sebagai berikut:

1. Kopra dicacah, kemudian dihaluskan menjadi serbuk kasar.
2. Serbuk kopra dipanaskan, kemudian dipres sehingga mengeluarkan minyak. Ampas yang dihasilkan masih mengandung minyak. Ampas digiling sampai halus, kemudian dipanaskan dan dipres untuk mengeluarkan minyaknya.
3. Minyak yang terkumpul diendapkan dan disaring.
4. Minyak hasil penyaringan diberi perlakuan berikut:
  - Penambahan senyawa alkali (KOH atau NaOH) untuk netralisasi (menghilangkan asam lemak bebas).
  - Penambahan bahan penyerap (absorben) warna, biasanya menggunakan arang aktif agar dihasilkan minyak yang jernih dan bening.
  - Pengaliran uap air panas ke dalam minyak untuk menguapkan dan menghilangkan senyawa-senyawa yang menyebabkan bau yang tidak dikehendaki.
5. Minyak yang telah bersih, jernih, dan tidak berbau dikemas di dalam kotak kaleng, botol plastik atau botol kaca.

### **3) Cara Ekstraksi Pelarut**

Cara ini menggunakan cairan pelarut (selanjutnya disebut pelarut saja) yang dapat melarutkan minyak. Pelarut yang digunakan bertitik didih rendah, mudah menguap, tidak berinteraksi secara kimia dengan minyak dan residunya tidak beracun. Walaupun cara ini cukup sederhana, tapi jarang digunakan karena biayanya relatif mahal. Uraian ringkas cara ekstraksi pelarut ini adalah sebagai berikut:

1. Kopra dicacah, kemudian dihaluskan menjadi serbuk.
2. Serbuk kopra ditempatkan pada ruang ekstraksi, sedangkan pelarut pada ruang penguapan. Kemudian pelarut dipanaskan sampai menguap. Uap pelarut akan naik ke ruang kondensasi. Kondensat (uap pelarut yang mencair) akan mengalir ke ruang ekstraksi dan melarutkan lemak serbuk kopra. Jika ruang ekstraksi telah penuh dengan pelarut, pelarut yang mengandung minyak akan mengalir (jatuh) dengan sendirinya menuju ruang penguapan semula.
3. Di ruang penguapan, pelarut yang mengandung minyak akan menguap, sedangkan minyak tetap berada di ruang penguapan. Proses ini berlangsung terus menerus sampai 3 jam.
4. Pelarut yang mengandung minyak diuapkan. Uap yang terkondensasi pada kondensat tidak dikembalikan lagi ke ruang penguapan, tapi dialirkan ke tempat penampungan pelarut. Pelarut ini dapat digunakan lagi untuk ekstraksi. Penguapan ini dilakukan sampai diperkirakan tidak ada lagi residu pelarut pada minyak.
5. Selanjutnya, minyak dapat diberi perlakuan netralisasi, pemutihan dan penghilangan bau.

### **II. 4. Ketengikan (Ranciditas)**

Penyebab ketengikan dalam lemak dibagi atas tiga golongan, yaitu :

1. Ketengikan oleh oksidasi (oxidative rancidity)
2. Ketengikan oleh enzim (enzymatic rancidity)
3. Ketengikan oleh proses hidrolisa (hidrolitic rancidity)

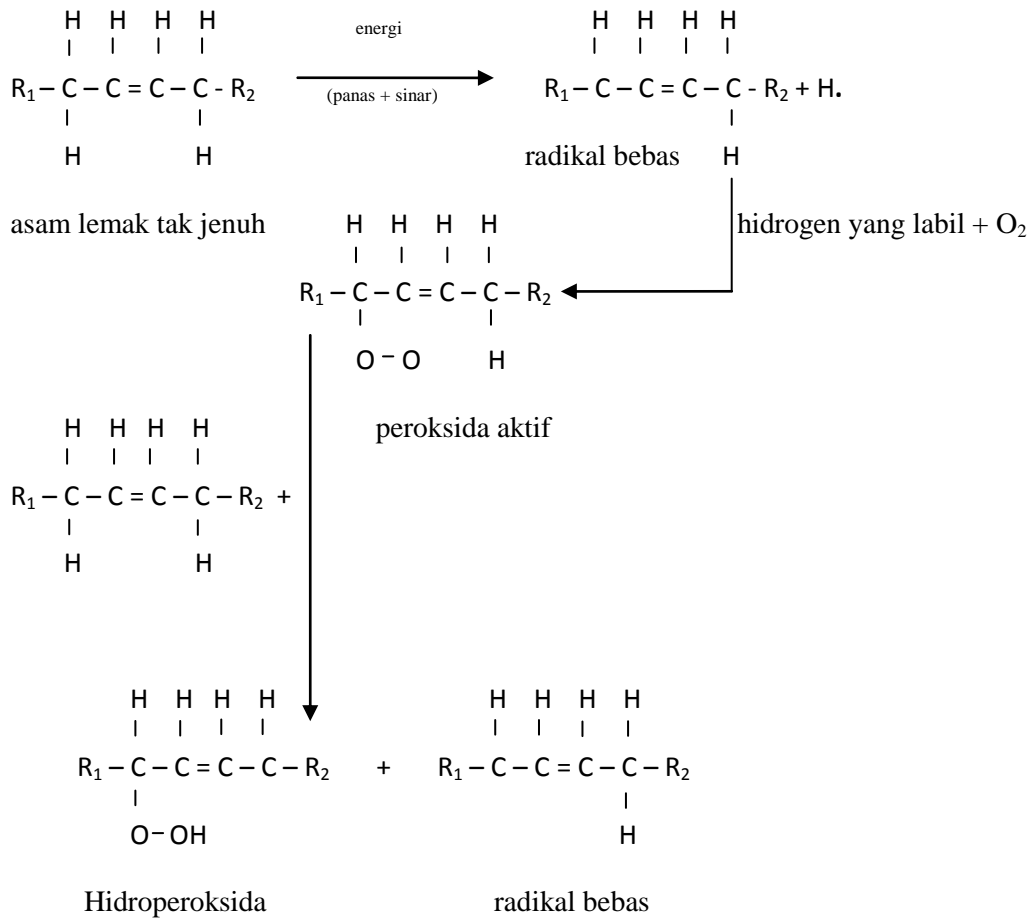


Berbagai jenis minyak atau lemak akan mengalami perubahan flavor dan bau sebelum terjadi proses ketengikan, ini dikenal sebagai reversion. Beberapa peneliti berpendapat bahwa hal ini khas pada minyak atau lemak. Reversion terutama dijumpai dalam lemak dipasar dan pada pemanggangan atau penggorengan dengan menggunakan temperatur yang terlalu tinggi.

Ketengikan berbeda dengan reversion. Beberapa minyak atau lemak mudah terpengaruh untuk menjadi tengik tapi akan mempunyai daya tahan terhadap peristiwa reversion, misalnya pada minyak jagung. Perubahan flavor yang terjadi selama reversion berbeda untuk setiap jenis minyak. Sedangkan minyak yang telah menjadi tengik akan menghasilkan flavor yang sama untuk semua jenis minyak atau lemak. Bilangan peroksida yang sangat tinggi dapat menjadi indikasi ketengikan minyak atau lemak, tetapi bilangan peroksida ini tidak mempunyai hubungan dengan peristiwa reversion. (Ketaren, 1986)

➤ **Ketengikan oleh oksidasi**

Kerusakan lemak yang utama adalah timbulnya bau dan rasa tengik yang disebut proses ketengikan. Hal ini disebabkan oleh otooksidasi radikal asam lemak tidak jenuh dalam lemak. Otooksidasi dimulai dengan pembentukan radikal-radikal bebas yang disebabkan oleh faktor-faktor yang dapat mempercepat reaksi seperti cahaya, panas, peroksida lemak atau hidroperoksida, logam-logam berat seperti Cu, Fe, Co, dan Mn, logam porfirin seperti hematin, hemoglobin, mioglobin, klorofil, dan enzim-enzim lipoksidase.



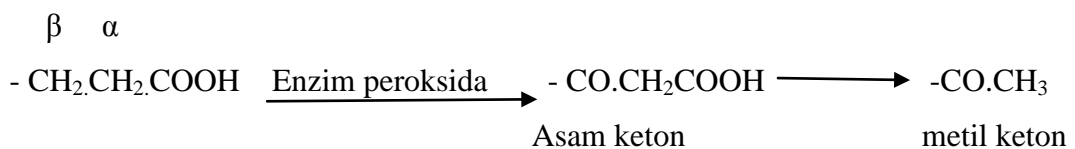
Molekul-molekul lemak yang mengandung radikal asam lemak tidak jenuh mengalami oksidasi dan menjadi tengik. Bau tengik yang tidak sedap tersebut disebabkan oleh pembentukan senyawa-senyawa hasil pemecahan hidroperoksida. Menurut teori yang sampai kini masih dianut orang, sebuah atom hidrogen yang terikat pada suatu atom karbon yang letaknya disebelah atom karbon lain yang mempunyai ikatan rangkap dapat disingkirkan oleh suatu kuantum energi sehingga membentuk radikal bebas.

Kemudian radikal ini dengan  $\text{O}_2$  membentuk peroksida aktif yang dapat membentuk hidroperoksida yang bersifat tidak stabil dan mudah pecah menjadi senyawa dengan rantai karbon yang lebih pendek oleh radiasi energi tinggi, energi panas, katalis logam, atau enzim. Senyawa-senyawa dengan rantai C lebih pendek ini adalah asam-asam lemak, aldehida-aldehida, dan keton yang bersifat volatile dan menimbulkan bau tengik pada lemak. (FG Winarno, 1992)

➤ **Ketengikan oleh enzim**

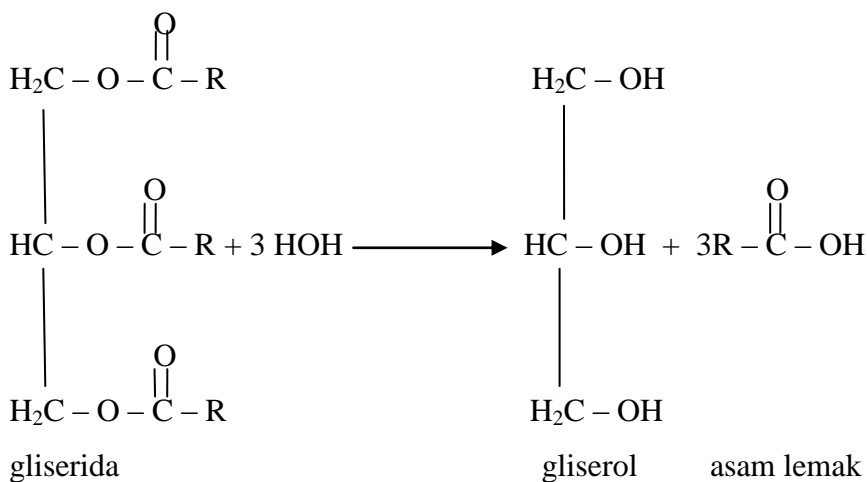
Bahan pangan berlemak dengan kadar air dan kelembaban udara tertentu, merupakan medium yang baik bagi pertumbuhan jamur. Jamur tersebut mengeluarkan enzim, misalnya enzim lipo clastic dapat meguraikan trigliserida menjadi asam lemak bebas dan gliserol. (Ketaren, 1986)

Enzim peroksida dapat mengoksidasi asam lemak tidak jenuh sehingga terbentuk peroksida. Disamping itu enzim peroksida dapat mengoksidasi asam lemak jenuh pada ikatan karbon atom  $\beta$ , sehingga membentuk asam keton dan akhirnya metil keton, dengan reaksi sebagai berikut :



➤ **Ketengikan oleh hidrolisa**

Dalam reaksi hidrolisa, minyak atau lemak akan diubah menjadi bermacam-macam asam lemak bebas dan gliserol. Reaksi hidrolisa yang dapat mengakibatkan kerusakan minyak atau lemak ini terjadi karena adanya kandungan air dalam minyak atau lemak, yang pada akhirnya menyebabkan ketengikan dengan perubahan rasa dan bau pada minyak tersebut.



Persamaan reaksi diatas adalah reaksi hidrolisa dari minyak atau lemak menurut Schwitzer (1957).

## II. 5. Cara Mengatasi Ketengikan

Proses ketengikan sangat dipengaruhi oleh adanya pro-oksidan dan antioksidan. Prooksidan akan mempercepat terjadinya oksidasi, sedangkan antioksidan akan menghambatnya.

Adanya antioksidan dalam lemak akan mengurangi kecepatan proses oksidasi. Antioksidan terdapat secara alamiah dalam minyak atau bahan pangan berlemak, atau kadang-kadang sengaja ditambahkan. Ada dua macam antioksidan yaitu antioksidan primer dan anti-oksidan sekunder. (FG Winarno, 1992)

Adapun penelitian yang dilakukan oleh Sabrina Ching Man Cheung, Yim Tong Szeto & Iris F. F. Benzie pada 6 jenis minyak menjelaskan bahwa perbedaan kemampuan minyak dalam mencegah oksidasi berdasarkan kapasitas antioksidan alaminya diukur sebagai nilai Ferric Reducing/Antioxidant Power (FRAP), dengan adanya pengaruh keberadaan antiperoksida alami, herbal China, du-zhong (*Cortex Eucommia ulmoides*) dan ginseng (*Panax Ginseng C. A. Mayer*) didalamnya. Diantara 6 jenis minyak goreng yang diteliti minyak sesame memiliki nilai FRAP paling tinggi diikuti oleh minyak canola dan empat jenis minyak yang lain mempunyai nilai FRAP yang relatif sama. Nilai FRAP setiap minyak mengalami penurunan setelah diinkubasi selama 31 hari, tetapi rata-rata penurunan nilai FRAP-nya bervariasi, minyak canola mengalami penurunan yang relative besar sedangkan minyak sesame mempunyai penurunan nilai FRAP yang paling rendah. Sunflower dan minyak kacang menunjukkan tingkat oksidasi paling tinggi pada hari ke 15 dan 31, sebaliknya minyak sesame dan minyak zaitun pada hari ke 15 dan 31 menunjukkan tingkat oksidasi yang paling rendah.

Efek dari penambahan antioksidan alami pada minyak jagung menunjukkan bahwa lipid peroksida tidak mengalami pertumbuhan yang signifikan sampai hari yang ke 15. Setelah 26 hari dengan suhu penyimpanan 55<sup>0</sup>C, minyak jagung yang mengandung herbal du-zhong pada konsentrasi 3.6 mg/l menunjukkan sekitar setengah level control oksidasi pada minyak. Ginseng

juga efektif tetapi untuk menghasilkan level yang sama dengan herbal du-zhong dibutuhkan jumlah yang lebih banyak.

Nakatani (1992) telah merangkum hasil penelitian dari beberapa peneliti dunia dan menyebutkan bahwa tumbuhan rosemary dan sage memiliki antioksidan efektif untuk memperlambat kerusakan oksidatif pada lemak babi, begitu pula antioksidan dari tumbuhan thyme, oregano, pala, bunga pala dan kunyit. Sementara cengkeh memiliki aktivitas antioksidan paling tinggi didalam emulsi minyak dalam air dibanding kunyit, bunga pala, rosemary, pala, jahe, oregano, dan sage. Tumbuhan laut yang diketahui mempunyai senyawa antioksidan adalah *Gelidiopsis* sp.

Keefektifan antioksidan dari rempah-rempah kemudian menarik untuk dicobakan pada berbagai jenis makanan, dan hasil-hasil penelitian tersebut merangsang para peneliti untuk melakukan penelitian lebih lanjut untuk mengisolasi komponen-komponen aktif dari berbagai jenis rempah. Senyawa-senyawa fenolik volatile seperti eugenol, isoeugenol, thymol dan lain-lain memiliki aktivitas antioksidan menonjol. *Curcumin* adalah antioksidan berwarna kuning pekat yang diisolasi dari kunyit, sementara *Capsaicin* yang diisolasi dari cabe berasa sangat pedas, warna dan rasa tersebut menyebabkan kurang praktisnya dalam penggunaan. Oleh karena itu, para peneliti kemudian mengalihkan perhatian pada isolasi komponen aktif antioksidan dari fraksi-fraksi non volatile yang memiliki sifat-sifat antioksidan lebih menyenangkan, tidak berbau, berasa dan tidak berwarna. Kemudian lebih lanjut penelitian ditekankan pada senyawa-senyawa fenolik non volatil yang memiliki aktivitas antioksidan. (Nakatani,1992)

Daun Rosemary (*Rosmarinus officinalis* L) merupakan salah satu rempah-rempah efektif yang telah luas digunakan dalam pengolahan makanan. Oleh beberapa peneliti ditemukan bahwa dari daun rosemary ini telah berhasil diisolasi beberapa senyawa antioksidan yaitu karnosol, rosmanol, isorosmanol, epirosmanol, rosmaridifenol dan rosmariquinon. (Nakatani, 1992)

## II. 6. Cengkeh

Tanaman Cengkeh diklasifikasikan kedalam kerajaan *Plantae*, filum *Magnoliophyta*, kelas *Magnoliopsida*, ordo *Myrtales*, familia *Myrtaceae*, genus *Syzygium*, spesies *S. aromaticum*

Cengkeh (*Syzygium aromaticum*, syn. *Eugenia aromaticum*), dalam bahasa Inggris disebut cloves, adalah tangkai bunga kering beraroma dari keluarga pohon *Myrtaceae*. Cengkeh adalah tanaman asli Indonesia, banyak digunakan sebagai bumbu masakan pedas di negara-negara Eropa, dan sebagai bahan utama rokok kretek khas Indonesia. Cengkeh ditanam terutama di Indonesia (Kepulauan Banda) dan Madagaskar, juga tumbuh subur di Zanzibar, India, dan Sri Lanka.

Pohon cengkeh merupakan tanaman tahunan yang dapat tumbuh dengan tinggi 10-20 m, mempunyai daun berbentuk lonjong yang berbunga pada pucuk-pucuknya. Tangkai buah pada awalnya berwarna hijau, dan berwarna merah jika bunga sudah mekar. Cengkeh akan dipanen jika sudah mencapai panjang 1,5-2 cm.

Bunga cengkeh (*Syzygium aromaticum*) mengandung minyak atsiri, dan juga senyawa kimia yang disebut eugenol, asam oleanolat, asam galotanat, fenilin, karyofilin, resin dan gom. Minyak esensial dari cengkeh mempunyai fungsi anestetik dan antimikrobia. Minyak cengkeh sering digunakan untuk menghilangkan bau nafas dan untuk menghilangkan sakit gigi. Zat yang terkandung dalam cengkeh yang bernama eugenol, digunakan dokter gigi untuk menenangkan saraf gigi. Minyak cengkeh juga digunakan dalam campuran tradisional *chōjiyu* (1% minyak cengkeh dalam minyak mineral; "*chōji*" berarti cengkeh; "*yu*" berarti minyak) dan digunakan oleh orang Jepang untuk merawat permukaan pedang mereka.

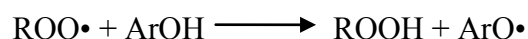
## II. 7. Eugenol

Eugenol ( $C_{10}H_{12}O_2$ ), merupakan turunan guaiakol yang mendapat tambahan rantai alil, dikenal dengan nama IUPAC 2-metoksi-4-(2-propenil) fenol. Eugenol dapat dikelompokkan dalam keluarga alilbenzena dari senyawa-senyawa fenol yang mempunyai warna bening hingga kuning pucat, kental seperti minyak. Sumber alaminya dari minyak cengkeh. Terdapat pula pada pala, kulit manis, dan salam. Eugenol sedikit larut dalam air namun mudah larut pada pelarut organik. Aromanya menyegarkan dan pedas seperti bunga cengkeh kering, sehingga sering menjadi komponen untuk menyegarkan mulut.

Kandungan senyawa-senyawa dalam minyak cengkeh digolongkan dalam senyawa phenol (sebagai eugenol) dan senyawa non eugenol. Senyawa eugenol dapat digunakan sebagai antioksidan yaitu senyawa kimia yang dapat menghambat proses otooksidasi lemak tidak jenuh. Berdasarkan aktivitas dan efisiensi dalam menghambat proses oksidasi maka urutan efisiensi antioksidan golongan phenol adalah sebagai berikut :

Pirogallol > hidroquinon > catechol > eugenol > thymol,  $\alpha$ -naphthanol, phloroglucinol, resorsinol, dan fenol. (Ketaren, 1986)

Gugus fenol memiliki kemampuan untuk menangkap radikal bebas dari rantai peroksida ( $ROO\bullet$ ) dengan reaksi sebagai berikut:



Efektivitas radikal bebas  $ArO\bullet$  harus relatif lebih stabil, sehingga mampu menghambat reaksi dengan substrat namun cepat bereaksi dengan  $ROO\bullet$ , atau yang dikenal sebagai pemutusan rantai antioksidan. Antioksidan akan bereaksi lebih cepat dengan radikal peroksida, sehingga mampu menghambat reaksi dengan substrat. Kemudahan antioksidan untuk memberikan atom hidrogennya pada radikal bebas menunjukkan aktivitas dari antioksidan tersebut. Oleh karena itu, besaran entalpi disosiasi ikatan (BDE) pada  $ArOH$  erat kaitannya dengan aktivitas antioksidan. Lemahnya energi disosiasi ikatan O-H akan mempercepat reaksi dengan radikal bebas. Selain itu aktivitas antioksidan juga dipengaruhi oleh

kelarutan senyawa pada suatu pelarut. Untuk mempelajari aktivitas antioksidan secara teoritis telah banyak dilakukan melalui bantuan kimia komputasi.

Harga entalpi disosiasi ikatan (BDE) dipengaruhi oleh gugus yang terikat pada senyawa antioksidan. Substituen pendonor elektron mampu meningkatkan aktivitas antioksidan sedangkan gugus penarik elektron akan menurunkan aktivitasnya sebagai antioksidan.



## **BAB III**

### **METODE PENELITIAN**

Penelitian mengenai Pemanfaatan Eugenol dari Minyak Cengkeh untuk Mengatasi Ranciditas pada Minyak Kelapa ini dilakukan di Jurusan Teknik Kimia Universitas Diponegoro.

#### **3.1. Rancangan Penelitian**

##### **3.1.1. Penetapan Variabel**

1. Variabel tetap
  - a. Jenis minyak : minyak kelapa rakyat
  - b. Volume minyak : 250 ml
  - c. Waktu pemanasan : 15 menit
  - d. Tempat penyimpanan : udara terbuka
  - e. Waktu penyimpanan : 0, 5, 10, 15, 20, 25 hari
2. Variabel berubah
  - a. Volume minyak cengkeh yang dipakai : 2%, 3%, 5%
  - b. Suhu Pemanasan : 60°C, 70°C, 80°C, 90 °C, 100°C

##### **3.1.2 Pengamatan**

Analisa bahan baku meliputi analisa bilangan peroksida dan bilangan iod awal bahan baku. Pengamatan pengaruh penambahan minyak cengkeh kedalam minyak kelapa untuk mencegah ketengikan pada berbagai volume dan suhu pemanasan.

##### **3.1.3 Cara pengolahan data**

Data yang diperoleh dibuat dalam bentuk tabel dan grafik. Grafik/table tersebut menunjukkan hubungan antara waktu penyimpanan 0-25 hari

dengan bilangan iod/peroksida pada berbagai persen volume minyak cengkeh yang ditambahkan untuk suhu pemanasan 90°C.

Dari percobaan tersebut diatas ditentukan persen volume minyak cengkeh yang relative baik dan percobaan dilakukan pada suhu 60°C, 70°C, 80°C, dan 100°C.

### **3.2. Bahan dan Alat yang Digunakan**

#### **3. 2. 1 Bahan**

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak cengkeh yang diperoleh dari pasar swalayan yang ada di kawasan Semarang. Minyak cengkeh dimasukkan kedalam minyak kelapa kemudian dipanaskan pada suhu dan volume tertentu.

- a. Minyak kelapa rakyat dari Lombok
- b. Minyak cengkeh
- c. Larutan  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.1 N
- d. Asam asetat glacial
- e. Kloroform
- f. KI
- g.  $\text{Na}_2\text{HCO}_3$
- h. KOH 0,1 N
- i. HCl 2 N
- j. Amylum 1%
- k. Aquades

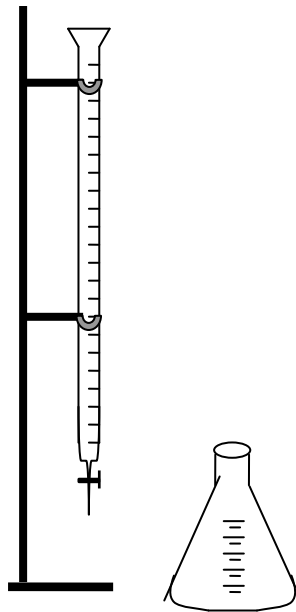
#### **3.2.2 Alat**

Berikut adalah seluruh peralatan yang digunakan dalam penelitian

- a. Neraca analitis
- b. Buret
- c. Beaker glass
- d. Erlenmeyer

- e. Corong gelas
- f. Pipet volume

### 3.3 Gambar Alat



### 3.4. Prosedur Penelitian

#### 3.4.1 Analisa bahan baku

- Analisa bilangan iod dengan metode Wijs
- Analisa bilangan peroksida dengan metode iodometri

#### 3.4.2 Cara kerja

Ambil minyak kelapa 250 ml masukkan kedalam beaker glass. Panaskan sampai suhu  $90^{\circ}\text{C}$  dengan menggunakan kompor listrik. Setelah itu, masukkan persen volume minyak cengkeh sesuai dengan variabel yang telah ditentukan kedalam minyak kelapa pada suhu  $90^{\circ}\text{C}$  sambil diaduk. Pertahankan suhu tersebut selama 15 menit. Kemudian beaker glass diangkat dari kompor dan didinginkan pada suhu kamar

dan disimpan dalam berbagai waktu yang ditentukan. Percobaan diatas diulang dengan berbagai variabel suhu.

### **3.4.3 Analisa hasil**

- Analisa bilangan iod dengan metode Wijs
- Analisa bilangan peroksida dengan metode iodometri

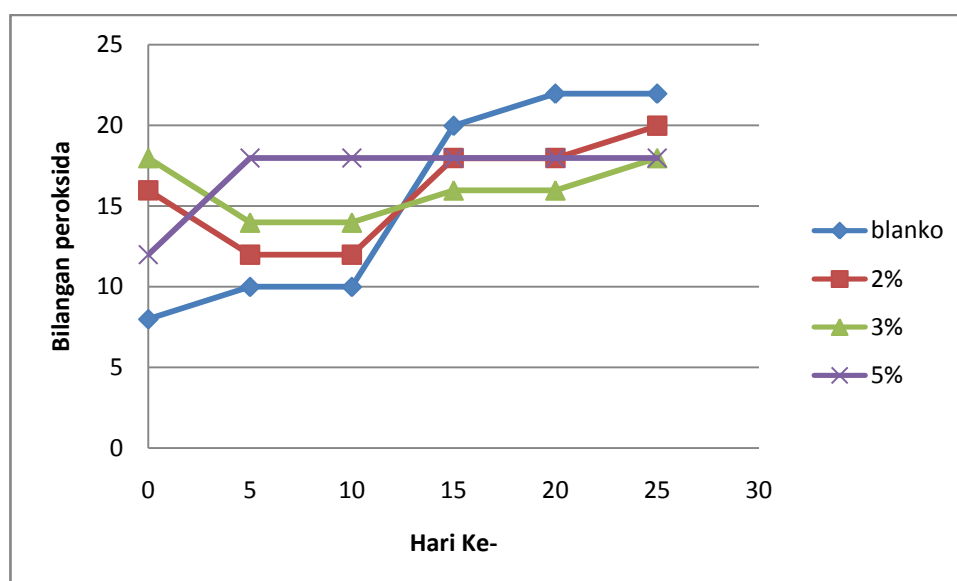
Analisa dilakukan setiap 5 hari sekali selama 25 hari

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

#### 4. 1. Pengaruh volume minyak cengkeh terhadap Bilangan peroksida

Variabel tetap dari penelitian ini adalah minyak kelapa dengan volume 250 ml waktu pemanasan 15 menit dimana tempat penyimpanannya pada udara terbuka penyimpanan dilakukan selama 25 hari dengan jarak pengambilan sampel 5 hari sekali. Untuk variabel berubahnya berupa volume minyak cengkeh yang dipakai yaitu 2%, 3% dan 5% dari volume minyak kelapa dan suhu pemanasan yaitu 60°C, 70°C, 80°C, 90°C dan 100°C. Hasil percobaan dapat dilihat pada grafik di bawah ini



Grafik 1 Bilangan peroksida vs Waktu terhadap perbandingan volume minyak cengkeh

Dari grafik diatas, bilangan peroksida menunjukkan kenaikan yang signifikan seiring bertambahnya hari. Baik sampel blanko, maupun sampel dengan penambahan minyak cengkeh semuanya mempunyai kecenderungan bilangan peroksida semakin meningkat. Proses ketengikan ditandai dengan adanya bilangan peroksida. Semakin tinggi bilangan peroksida yang

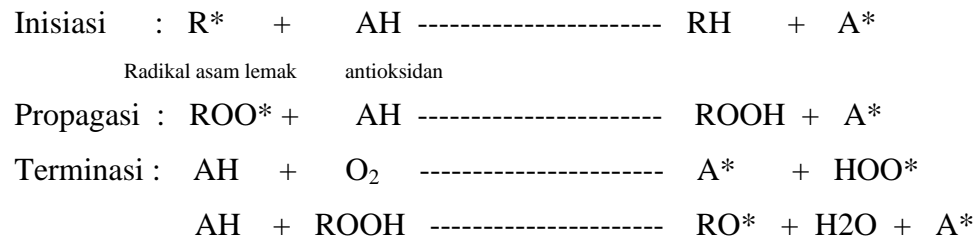
dihasilkan, maka minyak semakin tengik hingga mencapai bilangan maksimal 100, maka minyak bersifat racun (Ketaren, S, 1982).

Hasil percobaan menunjukkan pada hari ke-5 dan ke-10 tidak mengalami perubahan bilangan peroksida baik blanko maupun sampel yang ditambahkan minyak cengkeh. Setelah hari ke-10, ada peningkatan bilangan peroksida untuk blanko, 2% dan 3% minyak cengkeh. Pada blanko peningkatannya 12, untuk 2% peningkatannya 8, dan 3% peningkatannya 4. Sedangkan untuk penambahan 5% tidak terjadi perubahan bilangan peroksida. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa semakin banyak antioksidan, maka bilangan peroksidanya semakin turun dan dapat ditekan secara optimal pada penambahan volume minyak cengkeh 5% dari volume minyak kelapa.

Hidrogen pada asam lemak bebas dapat membentuk radikal asam lemak. Radikal asam lemak ini kemudian akan bereaksi dengan oksigen udara, sehingga akan berbentuk peroksida dan hidroperoksida. (Decker, 2002)

Antioksidan (AH) yang mempunyai fungsi sebagai pemberi atom hydrogen disebut sebagai antioksidan primer. Senyawa ini dapat memberikan atom hidrogen secara cepat ke radikal asam lemak ( $R^*$ ,  $ROO^*$ ) atau mengubahnya ke bentuk lebih stabil, sementara turunan radikal antioksidan ( $A^*$ ) tersebut memiliki keadaan lebih stabil dibanding radikal asam lemak. Selain itu antioksidan juga berfungsi memperlambat laju autooksidasi dengan mengubah radikal asam lemak ke bentuk lebih stabil (Gordon,1990).

Penambahan antioksidan (AH) primer dengan konsentrasi rendah pada asam lemak dapat menghambat atau mencegah reaksi autooksidasi lemak dan minyak. Penambahan tersebut dapat menghalangi reaksi oksidasi pada tahap inisiasi maupun propagasi. Radikal-radikal antioksidan ( $A^*$ ) yang terbentuk pada reaksi tersebut relatif stabil dan tidak mempunyai cukup energi untuk dapat bereaksi dengan molekul lipida lain membentuk radikal asam lemak baru. (Gordon, 1990)

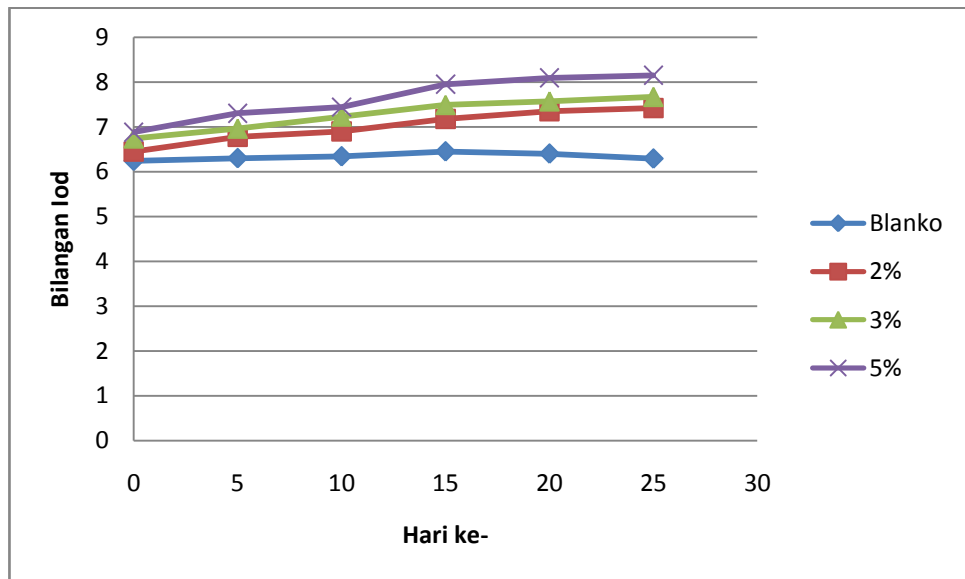


(Gordon, 1990)

Antioksidan adalah suatu zat yang dalam jumlah kecil akan mengganggu proses oksidasi normal dalam minyak dan lemak. Oleh karena itu, semakin banyak antioksidan yang diberikan maka semakin mempengaruhi waktu terjadinya proses oksidasi.

Hasil penelitian yang kami lakukan sama dengan penelitian yang dilakukan oleh Enny Karti Basuki Susiloningsih bahwa bilangan peroksida semakin naik seiring dengan lama waktu penyimpanan minyak kelapa.

#### 4. 2. Pengaruh volume minyak cengkeh terhadap Bilangan Iod



Grafik 2 Bilangan Iodine vs Waktu terhadap perbandingan volume minyak cengkeh

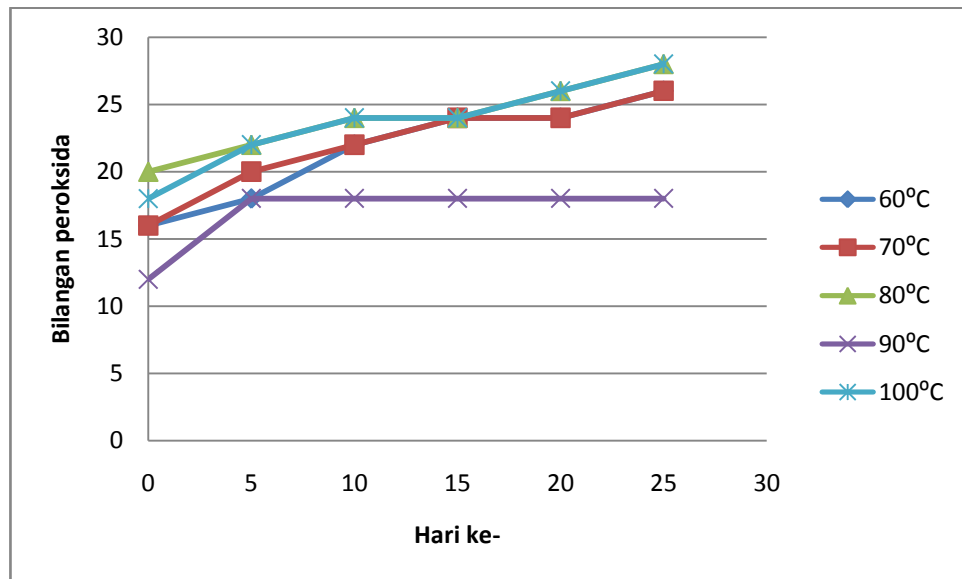
Pada semua sampel dengan penambahan minyak cengkeh 2%, 3%, 5% dari volume minyak kelapa maupun blanko, Bilangan iodine mengalami peningkatan seiring berjalannya waktu. Pada blanko peningkatannya 0,05, untuk 2% peningkatannya 0,97, 3% peningkatannya 0,93 dan 5% peningkatannya 1,32.

Bilangan iodine minyak menunjukkan ketidakjenuhan asam lemak penyusun minyak, asam lemak ini mampu mengikat iod dan membentuk senyawa jenuh. Banyaknya iod yang diikat menunjukkan banyaknya ikatan rangkap.

Ikatan rangkap asam lemak tak jenuh dapat mengikat oksigen sehingga membentuk peroksida yang menyebabkan terjadinya ketengikan. Ketengikan ini dapat dihambat dengan penambahan antioksidan, dimana antioksidan ini menghalangi oksigen berikatan dengan ikatan rangkap asam lemak. Banyaknya antioksidan yang diberikan proses oksidasi berjalan lambat yang karena oksigen yang berikatan dengan ikatan rangkap semakin sedikit sehingga bilangan iodine semakin tinggi. Makin tinggi bilangan iodine, maka kualitas minyak semakin baik.



#### 4. 3. Pengaruh suhu pemanasan terhadap Bilangan peroksida



Grafik 3 Bilangan Peroksida vs Waktu terhadap perubahan suhu pemanasan

Dari grafik diatas, bilangan peroksida menunjukkan kenaikan yang signifikan seiring bertambahnya hari. Baik sampel blanko, maupun sampel dengan penambahan minyak cengkeh semuanya mempunyai kecenderungan bilangan peroksida semakin meningkat. Proses ketengikan ditandai dengan adanya bilangan peroksida. Semakin tinggi bilangan peroksida yang dihasilkan, maka minyak semakin tengik hingga mencapai bilangan maksimal 100, maka minyak bersifat racun (Ketaren, S, 1982).

Semua minyak mengalami kenaikan bilangan peroksida selama penyimpanan 25 hari pada suhu 60°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C. Pada suhu pemanasan 60°C peningkatan bilangan peroksida sebesar 10, untuk 70°C peningkatannya 10, untuk 80°C peningkatannya 8, untuk 90°C peningkatannya 6 dan 100°C peningkatannya 10.

Dari grafik diatas bilangan peroksida dapat ditekan secara optimal pada suhu pemanasan 90°C. Oksidasi minyak akan tetap terjadi dan lebih cepat terjadi karena adanya kenaikan suhu, akibatnya nilai peroksida minyak semakin tinggi. (Lin, 1991).

Pemanasan pada suhu rendah menyebabkan minyak akan cepat tengik karena adanya kadar air didalam minyak yang tidak teruapkan karena suhu pemanasan yang terlalu rendah dan hal ini menyebabkan terjadinya proses ketengikan hidrolisa didalam lemak atau minyak.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Dari penelitian ini dapat diambil beberapa kesimpulan yaitu :

1. Jumlah minyak cengkeh yang optimum untuk mencegah ketengikan pada minyak kelapa adalah 5 % dari volume minyak kelapa.
2. Suhu optimum pemanasan untuk mencegah ketengikan pada minyak kelapa adalah 90°C.

#### **5.2 Saran**

1. Perlu diupayakan sumber-sumber antioksidan alamai baru yang relative lebih murah dan mudah, tetapi mempunyai kualitas lebih bagus.
2. Perubahan variabel operasi, seperti lama waktu pemanasan pencampuran minyak kelapa dengan minyak cengkeh sehingga diperoleh hasil yang optimal.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ching Man Cheung, Sabrina, Yim Tong Zseto, Iris F. F. Benzie, 2007, “Antioxidant Protection of Edible Oils”, *Springer Science*, vol 62, hal. 39–42.
- Decker, E.A., 2002, “Antioxidant Mechanism”, In: Akoh. C.C. and D.B.Min, Editor: *Food Lipids, Chemistry, Nutrition and Biotecnology*, Marcel Dekker, Inc. New York.
- Gordon, M.H 1990, “The mechanism of antioxidants action in vitro”, Di dalam: B.J.F. Hudson, Editor: *Food Antioxidants*. Elsevier Applied Science, London.
- Hamilton, R.J. 1983. The chemistry of rancidity in foods. Di dalam: J.C. Allen dan R.J. Hamilton, editor. *Rancidity in Foods*. Applied science Publishers, London.
- Hariyani, Sri, 2006, “Pengaruh Waktu Pengadukan Terhadap Kualitas Virgin Coconut oil (VOC)”, *Jurnal Teknologi Technoscientia*, Vol.1, 191-197
- Ketaren, 1986, “Minyak dan Lemak Pangan”, 1<sup>st</sup> ed., *Universitas Indonesia*, Jakarta, hal 17-176.
- Lin, S.S., 1991, “Fat and Oils Oxidation in Introduction Co Fat and Oils Technology”, *Am. Oil Chem. Soc. Champaign*, Illinois, 221 – 231
- Warisno, 2003, “Budi Daya Kelapa Genjah”, Kanisius, Yogyakarta, hal 15-16.
- Winarno, F.G., 1992, “Kimia Pangan dan Gizi”, 1<sup>st</sup> ed., PT Gramedia Pustaka Utama, Jakarta, hal 106-107.
- Trilaksani, Wini, 2003, “Antioksidan: Jenis, Sumber, Mekanisme Kerja dan Peran Terhadap Kesehatan”, *Institut Pertanian Bogor*, Bogor.